

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080961

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl.

C23C 16/50  
 C23C 14/28  
 C23C 16/06  
 C23F 4/00  
 H01L 21/203  
 H01L 21/205  
 H01L 21/3065  
 H05H 1/46

(21)Application number : 09-241138

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 05.09.1997

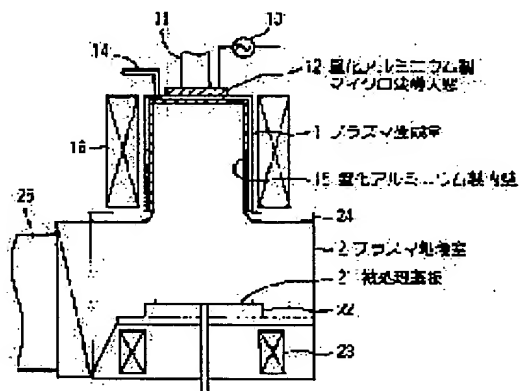
(72)Inventor : MIYAMOTO TAKAAKI

## (54) PLASMA TREATMENT APPARATUS AND PLASMA TREATMENT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable treatment with the less contamination with the impurities occurring in the inside walls and the component members of the microwave introducing window of a plasma enhanced CVD apparatus and more particularly at a lower content of impurity oxygen by incorporating aluminum nitride into at least part of the component members of the inside wall surfaces of a plasma forming chamber or the microwave introducing window.

**SOLUTION:** The inside walls in contact with the plasma of the plasma forming chamber 1 of the ECR plasma DVD apparatus are composed of the inside walls 15 made of the aluminum nitride. While the method for formation of the inside walls 15 are not particularly limited, the fitting of a bell-jar made of the aluminum nitride into the plasma forming chamber 1 or the formation of the thin film-like aluminum nitride by means, such as sputtering, suffices. Microwaves are introduced into the plasma forming chamber 1 by propagation of a microwave guide 11 and, further, by passage through the microwave introducing window 12 made of the aluminum nitride. As a result, the supply of the oxygen component, such as H<sub>2</sub>O, in the plasma by the reaction of the inside wall surfaces 15 with hydrogen active species or the sputtering of the microwave introducing window 12 is averted.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
 examiner's decision of rejection or application converted  
 registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80961

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 2 3 C 16/50

C 2 3 C 16/50

14/28

14/28

16/06

16/06

C 2 3 F 4/00

C 2 3 F 4/00

A

H 0 1 L 21/203

H 0 1 L 21/203

S

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-241138

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月5日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 宮本 孝章

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

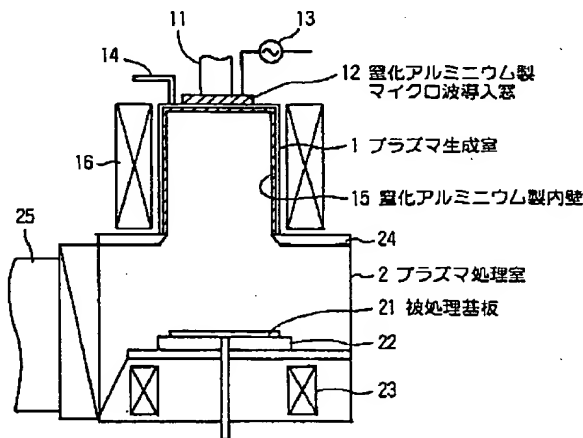
(54) 【発明の名称】 プラズマ処理装置およびプラズマ処理方法

(57) 【要約】

【課題】 プラズマ生成室やマイクロ波導入窓を有するプラズマ処理装置を用いるプラズマ処理方法における、プラズマ処理装置に起因する酸素汚染を低減する。

【解決手段】 マイクロ波導入窓を窒化アルミニウム製マイクロ波導入窓12とし、またプラズマ生成室1の内壁として窒化アルミニウム製内壁15を採用する。

【効果】 マイクロ波導入窓やプラズマ生成室内壁が、逆スパッタリングされたり、水素活性種により還元反応されて、プラズマ中に酸素成分が放出されることがない。したがって、被処理基板に対する酸素の影響が低減される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマ生成室内壁面の少なくとも一部の構成部材が、窒化アルミニウムを含んでなることを特徴とするプラズマ処理装置。

【請求項2】 プラズマ生成室に臨むマイクロ波導入窓を有するプラズマ処理装置において、前記マイクロ波導入窓の内壁面の少なくとも一部の構成部材が、窒化アルミニウムを含んでなることを特徴とするプラズマ処理装置。

【請求項3】 前記マイクロ波導入窓は、石英( $\text{SiO}_2$ )と窒化アルミニウムの積層構造を有することを特徴とする請求項2記載のプラズマ処理装置。

【請求項4】 プラズマ生成室内壁面の少なくとも一部の構成部材が、窒化アルミニウムを含んでなるプラズマ処理装置により、プラズマ処理を施すことを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項5】 プラズマ生成室に臨むマイクロ波導入窓を有するとともに、前記マイクロ波導入窓の内壁面の少なくとも一部の構成部材が、窒化アルミニウムを含んでなるプラズマ処理装置により、プラズマ処理を施すことを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項6】 前記マイクロ波導入窓は、石英( $\text{SiO}_2$ )と窒化アルミニウムの積層構造を有することを特徴とする請求項5記載のプラズマ処理方法。

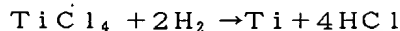
【請求項7】 前記プラズマ処理は、金属膜および金属窒化物膜のいずれか少なくとも一方を被処理基板上に形成するプラズマCVD工程であることを特徴とする請求項4ないし6いずれか1項記載のプラズマ処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

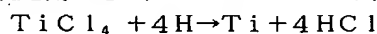
【発明の属する技術分野】本発明は半導体装置の製造工程等で用いられるプラズマ処理装置およびプラズマ処理方法に関し、さらに詳しくは、プラズマ処理の純度の特徴を有するプラズマ処理装置およびこれを用いたプラズマ処理方法に関する。

## 【0002】



$$\Delta G = 393.3 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

【0006】このため、 $\text{H}_2$ をプラズマ中で解離し、H原子やH活性種による還元反応を用いたプラズマCVD



$$\Delta G = -478.6 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

【0007】したがって、プラズマCVDによるTi系材料膜の形成は、反応が容易に進行しやすく、比較的低温での成膜も可能となる。プラズマCVD装置としては通常の平行平板型プラズマCVD装置でよいが、ECR

【従来の技術】LSI等の半導体装置のデザインルールがフォトリソグラフィからサブフォトリソグラフィのレベルへと微細化し、かつ多層配線構造が多用されるに伴い、上層配線と下層配線を接続するための接続孔のアスペクト比も増大する傾向にある。例えば、 $0.18 \mu\text{m}$ のデザインルール半導体装置においては、接続孔の開口径 $0.2 \mu\text{m}$ に対し、層間絶縁膜の厚さは $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 程度であるので、アスペクト比は $5 \sim 10$ に達する。かかる微細で高アスペクト比の接続孔により、信頼性の高い多層配線構造を達成するには、接続孔内にオーミックコンタクト用のTi等の金属膜や、配線材料の拡散を防止するバリアメタルであるTiN等の金属窒化物膜を薄く形成した後、Al系金属の高温スパッタリングや、W(タングステン)の選択CVDやブランケットCVDにより、コンタクトプラグや上層配線を形成して、接続孔を充填する方法が採用されつつある。

【0003】通常、Ti金属膜やTiN窒化物膜を形成するには、バルクのTi金属をターゲット材料としたスパッタリングや、反応性スパッタリングが行われるが、これらスパッタリング方法では解決されないステップカバレージ(段差被覆性)の問題を解決するため、被処理基板表面での化学反応を利用したCVD法によるTi膜やTiN膜の形成方法が期待されている。

【0004】現在提案されているTi系材料膜のCVD方法は、大別して、Proc. 11th. Int. IE EE VMIC, p440(1994)等に報告されているTDMAATやTDEAT等の有機金属化合物を用いる方法と、半導体・集積回路技術第44回シンポジウム講演論文集31ページ(1993)等に報告されている $\text{TiCl}_4$ 等の無機系金属ハロゲン化物を用いる方法との2種類がある。

【0005】後者の、金属ハロゲン化物である $\text{TiCl}_4$ と $\text{H}_2$ 分子によるTi膜の熱CVDにおける還元反応は、次式(1)で与えられる吸熱反応であり、熱力学的には反応の進みにくい系である( $\Delta G$ は標準生成熱を表す)。また成膜形状はコンフォーマルであり、層間絶縁膜の表面や接続孔の底部は勿論のこと、接続孔の側壁にも均一な厚さで堆積するため、接続孔の開口幅が狭まり、W等の埋め込みが困難となる。

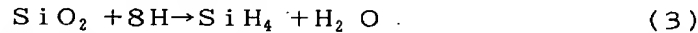
によるTi膜の成膜が注目されている。この反応は、次式(2)で示される発熱反応となる。

(Electron Cyclotron Resonance)プラズマ、ICP(Inductively Coupled Plasma)あるいはヘリコン波プラズマ等の高密度プラズマ源を用いたプラズマCVD装置によれば、還元反応の促進、成膜速度の向上あるいは均一性

の点で有利である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】これらプラズマCVD装置のプラズマ生成室内壁は、被処理基板の重金属汚染等の防止のため、通常石英( $\text{SiO}_2$ )で形成されている。一方、Ti系材料膜をプラズマCVD成膜する際



この反応で生成した $\text{H}_2\text{O}$ はこのままで、あるいはプラズマ中でさらに解離して酸素原子あるいは酸素活性種となる。Ti金属はサブレーションポンプ(Sublimation Pump)で真空装置内の残留酸素の低減に採用されていることから明らかなように、酸素との反応性に富み、しかもSi酸化物よりTi酸化物の方が安定であるため、Ti金属膜は容易に酸化される。このため、Ti系材料膜のプラズマCVD成膜中に水素活性種により還元された石英中の酸素やシリコンは、Ti系材料膜中に採り込まれ、多量の酸素を不純物として含んだTi金属膜やTiN膜が形成される。

【0009】またECRプラズマCVD装置においては、2.45GHzのマイクロ波を導入する石英製のマイクロ波導入窓に金属膜が付着し、マイクロ波の透過率が劣化することがある。これを防止するため、石英製のマイクロ波導入窓に13.56MHzのRFを印加し、ここに付着した金属膜をArイオンによる逆スパッタリングにより除去しつつ、Ti系材料膜を成膜している。しかしこの際、石英製のマイクロ波導入窓表面もArイオンによりスパッタエッチングされ、多量のシリコンと酸素がTi系材料膜中に採り込まれる。

【0010】図4はこの問題を説明するグラフであり、石英製マイクロ波導入窓を有するECRプラズマCVD装置によりTi金属膜を成膜するにあたり、マイクロ波導入窓近傍からArガスを導入し、マイクロ波導入窓に付着するTi金属膜を逆スパッタリングしつつ成膜した場合の例である。図4では横軸にはマイクロ波導入窓に印加するRFパワーを、縦軸には被処理基板上に形成されたTi金属膜中の不純物含有量、すなわちシリコンおよび酸素の濃度をそれぞれとっている。この図から明らかなように、マイクロ波導入窓に印加するRFパワーが増加するに従い、Ti金属膜中のシリコンおよび酸素の濃度も増加する傾向が明らかである。

【0011】かかるTi系材料膜、特に酸素を不純物として含むTi金属膜をシリコン基板の不純物拡散層とのコンタクトメタルに用いた場合の問題点を図5(a)～(b)に示す。このうち図5(a)は、シリコン基板の不純物拡散層31に臨んで開口した接続孔に、酸素を含むTi金属膜32とTiN膜35をプラズマCVD法により成膜した場合の接続孔底部を拡大して示す概略断面図である。この後の工程において熱処理を加えると、図5(b)に示すように酸素を含むTi金属膜32は不純物拡散層31とシリサイド化反応をおこし、 $\text{TiSi}_2$

に還元剤として導入される $\text{H}_2$ ガスは、プラズマ中の電子との衝突により水素原子に解離されるとともに、励起状態の水素活性種となる。これら水素活性種は $\text{TiCl}_4$ 等の金属化合物ガスを還元するだけでなく、プラズマ生成室内壁の石英を次式のように還元する。

膜33を形成する一方、酸素を含むTi金属膜32中の酸素は上層のTiN膜35との界面に析出し、高抵抗の $\text{TiO}_x$ 膜34を形成する。 $\text{TiO}_x$ 膜34は $\text{TiSi}_2$ 膜33とTiN膜35との間の電氣的導通を妨害するので、コンタクト抵抗が上昇する。したがって、低抵抗のコンタクトプラグを形成するためには、Ti金属膜中に酸素が採り込まれる現象を極力防止することが重要である。以上は石英製のマイクロ波導入窓を有するECRプラズマCVD装置における不純物汚染について述べたが、同じプラズマ生成室やマイクロ波導入窓を有するプラズマエッチング装置およびプラズマエッチング方法においても同様の問題点が指摘される。

【0012】本発明は上述した問題点に鑑みて提案するものである。すなわち本発明の課題は、プラズマCVD装置の内壁あるいはマイクロ波導入窓の構成材料に起因する不純物汚染、特に不純物としての酸素含有量が少ないプラズマ処理を施すことが可能なプラズマ処理装置およびプラズマ処理方法を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は上述の課題を解決するために提案するものである。すなわち、本発明のプラズマ処理装置は、プラズマ生成室内壁面の少なくとも一部の構成部材が、窒化アルミニウムを含んでなることを特徴とする。

【0014】また本発明の別のプラズマ処理装置は、プラズマ生成室に臨むマイクロ波導入窓を有するプラズマ処理装置において、このマイクロ波導入窓の内壁面の少なくとも一部の構成部材が、窒化アルミニウムを含んでなることを特徴とする。このマイクロ波導入窓の好ましい態様として、石英( $\text{SiO}_2$ )と窒化アルミニウムの積層構造を有することが望ましい。

【0015】次に本発明のプラズマ処理方法は、プラズマ生成室内壁面の少なくとも一部の構成部材が、窒化アルミニウムを含んでなるプラズマ処理装置により、プラズマ処理を施すことを特徴とする。

【0016】また本発明の別のプラズマ処理方法は、プラズマ生成室に臨むマイクロ波導入窓を有するとともに、このマイクロ波導入窓の内壁面の少なくとも一部の構成部材が、窒化アルミニウムを含んでなるプラズマ処理装置により、プラズマ処理を施すことを特徴とする。このマイクロ波導入窓の好ましい態様として、石英( $\text{SiO}_2$ )と窒化アルミニウムの積層構造を有するものを用いることが望ましい。

【0017】本発明のプラズマ処理方法におけるプラズマ処理は、プラズマCVD工程、プラズマエッチング工程あるいはスパッタリング工程等、プラズマの発生をとまなうプラズマ処理工程のいずれにも適用できるが、金属膜および金属窒化物膜のいずれか少なくとも一方を被処理基板上に形成するプラズマCVD工程である際に好ましく適用することができる。

【0018】つぎに作用の説明に移る。従来のプラズマ処理装置は、プラズマに接するプラズマ生成室内壁あるいはマイクロ波導入窓が石英により構成されていたため、この石英表面が還元あるいは逆スパッタリングされ、石英の構成元素である酸素が不純物として被処理基板に影響を与えていた。本発明のプラズマ処理装置によれば、プラズマに接するプラズマ生成室の内壁あるいはマイクロ波導入窓が酸素フリーの窒化アルミニウムにより構成されているため、窒化アルミニウム表面がスパッタリングされても被処理基板に対する酸素の影響は原理的に発生しない。また、アルミニウムの水素化合物は比較的揮発しにくい化合物であるため、プラズマ処理時に水素活性種により窒化アルミニウム表面が還元されることは少ないし、たとえ還元されてもプラズマ中に酸素成分が放出される虞れない。

【0019】本発明のプラズマ処理装置の採用により、不純物としての酸素、あるいはシリコンの影響のないプラズマ処理が可能となり、特にTi金属膜やTiN膜のプラズマCVD成膜に適用することにより、低抵抗のコンタクトメタル等を形成することが可能となる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的実施の形態例につき添付図面を参照して説明する。

【0021】プラズマ処理装置としては平行平板型プラズマ処理装置、マイクロ波導入窓型のECRプラズマ処理装置、マイクロ波導入部とベルジャ型プラズマ生成室一体型のECRプラズマ処理装置、ICP処理装置あるいはヘリコン波プラズマ処理装置等によるプラズマCVD装置、プラズマエッチング装置等のいずれにも本発明を適用することができるが、以下の実施の形態例においてはプラズマ生成室に臨むマイクロ波導入窓を有するECRプラズマCVD装置を例に採り、詳細な説明を加える。

【0022】本発明を適用したECRプラズマCVD装置の概略構成例を、図1を参照して説明する。図1に示したECRプラズマCVD装置は、大略プラズマ生成室1とプラズマ処理室2とから構成されている。このプラズマ生成室1のプラズマに接する内壁は、窒化アルミニウム製内壁15により構成されている。この窒化アルミニウム製内壁15の形成方法は特に限定されないが、窒化アルミニウム製のベルジャをプラズマ生成室1に嵌め込んだり、窒化アルミニウム製の板を貼り付けたり、あるいは薄膜状の窒化アルミニウムをスパッタリング、C

VDあるいはプラズマ溶射等の手段により形成すればよい。プラズマ生成室1には、不図示のマグネトロンで発生した2.45GHzのマイクロ波を、マイクロ波導波管11を伝播させ、さらに窒化アルミニウム製マイクロ波導入窓12を介して導入させる。この窒化アルミニウム製マイクロ波導入窓12のマイクロ波導波管11側には、実際にマイクロ波が導入される中心の矩形部分を除いて、高周波電源13が接続される電極（不図示）が形成されており、この窒化アルミニウム製マイクロ波導入窓12へ付着する金属膜等を逆スパッタリングにより除去しうる構成となっている。窒化アルミニウム製マイクロ波導入窓12へは、この不図示の電極そのものを形成せず、高周波電源13から導出される電極棒（不図示）を窒化アルミニウム製マイクロ波導入窓12のマイクロ波導波管11側に接触させるだけでも、逆スパッタリング効果を発現することができる。符号16はソレノイドコイルである。またプラズマ生成室1には、水素ガスおよびAr等の希ガスを導入する第1のガス導入孔14が接続されている。

【0023】一方のプラズマ処理室2には、被処理基板21を載置する基板ステージ22と、この基板ステージ22の裏面にミラー磁場形成用の電磁石23がそれぞれ配設されている。基板ステージ22には、これも不図示の加熱手段と、被処理基板に入射する金属イオンの角度を被処理基板に対し略垂直に修正する高透磁率磁性体（不図示）が配設されている。符号25はコンダクタンスバルブ等を介して真空ポンプに接続されているガス排気孔である。プラズマ生成室1とプラズマ処理室2の間には、金属ハロゲン化合物ガスを導入するための第2のガス導入孔24が被処理基板21上に対称配置となるように挿入されている。なお図1では被処理基板の搬送手段やマスフローコントローラ等その他の装置細部は図示を省略する。なお、プラズマ処理室の内壁面をも、窒化アルミニウム部材により構成してもよい。

【0024】かかる装置構成により、第1のガス導入孔14から導入された水素ガスと希ガスの混合ガスは、窒化アルミニウム製マイクロ波導入窓12から導入される2.45GHzのマイクロ波と、ソレノイドコイル16が発生する0.0875Tの磁界との相互作用により高密度のECRプラズマとなり、水素活性種を生成する。第2のガス導入孔24から導入される金属ハロゲン化合物の一部はこの水素活性種により金属中性種に還元され、さらにこの金属中性種は希ガスイオンや電子と衝突してイオン化し、金属イオンとなる。一方、第2のガス導入孔24から導入される金属ハロゲン化合物の他の一部は、プラズマ中の希ガス活性種や電子と衝突して、直接金属イオンとなる。これらの金属イオンは、ソレノイドコイル16が形成する発散磁場の磁場勾配により被処理基板21に向けて引き出される。被処理基板21の周辺部に向けて斜めに入射する金属イオンは、ミラー磁場形成用

の電磁石23と高透磁率磁性体とによりその入射方向が修正され、被処理基板21の主面に対しほぼ垂直方向に入射する。したがって、アスペクト比の大きい接続孔の底部においても、カバレッジの対称性のよい金属膜や金属窒化物膜の形成が可能である。

【0025】図1に示すECRプラズマCVD装置によれば、プラズマ生成室1のプラズマに接する内壁面は窒化アルミニウム製内壁15により構成されているため、この内壁面と水素活性種との反応によりプラズマ中に $H_2O$ 等の酸素成分が供給されることがない。また窒化アルミニウム製のマイクロ波導入窓12のスパッタリングによりプラズマ中に酸素成分が供給される虞もない。したがって、Ti金属膜やTiN膜等の極めて酸化されやすいTi系材料膜を成膜する場合にも、膜中への酸素の採り込みが防止され、半導体装置のコンタクトプラグ等の形成に用いれば、低抵抗の多層配線構造を形成することが可能となる。

#### 【0026】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例によりさらに詳しく説明する。以下の実施例は、前述したマイクロ波導入窓型ECRプラズマCVD装置により、Ti金属膜とTiN層とを連続的に形成し、多層配線構造を有する半導体装置の接続孔にコンタクトプラグを形成した例である。なお、本発明はこれら実施例によりなら限定されるものではない。

#### 【0027】実施例1

本実施例は、プラズマ生成室内壁を窒化アルミニウム製のライナーで構成するとともに、マイクロ波導入窓を窒化アルミニウムの単板で作成したECRプラズマCVD装置を用いてTi金属膜とTiN層とを連続的に形成した例である。

【0028】マイクロ波導入窓型ECRプラズマCVD装置は先に図1を参照して説明した装置に準じるものを使用した。本実施例の窒化アルミニウム製マイクロ波導

H <sub>2</sub> 流量	80~140	sccm
Ar 流量	170~300	sccm
TiCl <sub>4</sub> 流量	2~7	sccm
マイクロ波パワー	2.8	kW (2.45GHz)
被処理基板温度	100~500	℃

本プラズマCVD条件、特にガス流量比は、本発明者が先に出願した特願平7-336309号明細書として提案したように、TiCl<sub>4</sub>が充分に水素活性種により還元できる条件である。この流量比は、水素原子線および塩素の発光強度スペクトルから規定することができる。

【0033】本プラズマCVD工程では、プラズマ生成室1に窒化アルミニウム製内壁15を採用したこと、および窒化アルミニウム製マイクロ波導入窓12を採用し

入窓12の直径は80mmであり、厚さ3mmの窒化アルミニウム単板を用いた。この窒化アルミニウム単板は平板状でもよいし、マイクロ波導波管側が凸面となった曲面状であってもよい。

【0029】ところで、従来のECRプラズマCVD装置に用いられている石英製マイクロ波導入窓は厚さ10mm程度の石英単板が用いられていた。本実施例において窒化アルミニウム製マイクロ波導入窓12の厚さを3mmとしたのは、石英のマイクロ波透過率と、窒化アルミニウムのマイクロ波透過率の差に基づくものである。すなわち、10mm厚の石英単板と同等のマイクロ波透過率を得るためには、窒化アルミニウム単板の厚さを3mm以下とすることが望ましい。

【0030】本実施例で採用した被処理基板は、図示は省略するが例えば8インチ径のシリコン等の半導体基板にMOSトランジスタ等の能動素子等を形成し、この上に酸化シリコン等の層間絶縁膜を形成し、この半導体基板に形成された不純物拡散層に臨む接続孔が形成されたものである。層間絶縁膜の厚さは例えば2μm、接続孔の開口径は0.2μm、アスペクト比は約10である。

【0031】接続孔底部に露出する不純物拡散層表面の自然酸化膜や汚染物を希フッ酸等により除去洗浄後、この被処理基板を図1に示したECRプラズマCVD装置の基板ステージ22上に載置する。プラズマ生成室1に第1のガス導入孔14からH<sub>2</sub>/Ar混合ガスを導入し、ECR放電によりプラズマ励起することにより、H原子やH<sup>+</sup>イオン等の水素活性種を生成する。

【0032】水素活性種を含むH<sub>2</sub>/Ar混合ガスのプラズマを、ソレノイドコイル16の発散磁場の勾配によりプラズマ処理室2に引き出す。プラズマ処理室2では、第2のガス導入孔24から導入したTiCl<sub>4</sub>ガスをこの水素活性種により還元し、被処理基板21上にTi金属膜を成膜する。Ti金属膜のプラズマCVD条件の一例を下記に示す。

たECRプラズマCVD装置を採用したことにより、Ti金属膜中に酸素が採りこまれる現象を効果的に低減することができる。

【0034】引き続き、同一のECRプラズマCVD装置内でTi金属膜上にバリアメタルとしてTiN膜を形成する。TiN膜のプラズマCVD条件の一例を下記に示す。

H <sub>2</sub> 流量	40~70	sccm
N <sub>2</sub> 流量	80~140	sccm
Ar 流量	120~200	sccm

TiCl<sub>4</sub> 流量 5~10 sccm  
 マイクロ波パワー 2.8 kW (2.45 GHz)  
 被処理基板温度 100~500 °C

【0035】このプラズマCVD工程においても、Ti金属膜のプラズマCVD工程同様、TiN膜中に酸素が採りこまれる現象を効果的に低減することができる。したがって、この後にシリサイド反応をともなう熱処理工程を施した場合においても、形成されるTiSi<sub>x</sub>膜とTiN膜との界面に高抵抗のTiO<sub>x</sub>膜が形成されることはない。

【0036】この後、上層配線層あるいはコンタクトプラグ材料としてAl系金属膜を高温スパッタリング等により成膜する。この上層配線層あるいはコンタクトプラグ材料としてはブランケットCVD等による高融点金属膜、一例としてタングステン膜を採用してもよい。この後、層間絶縁膜上のTi金属膜/TiN膜/Al系金属膜の積層構造を、レジストマスクを用いてパターニングすることにより上層配線を形成する。コンタクトプラグとする場合には層間絶縁膜上のTi金属膜/TiN膜/Al系金属膜の積層構造をCMP (Chemical Mechanical Polishing) により除去すればよい。

【0037】本実施例により成膜されたTi金属膜およびTiN膜は、ミラー磁場形成用の電磁石23および基板ステージ22に配設された高透磁率磁性体の効果により、アスペクト比の大きい接続孔底部においても膜厚の対称性のよいTi金属膜が形成される一方、接続孔の側壁部分の膜厚は接続孔底部の膜厚より薄く形成される。したがって、コンフォーマルCVD法の場合のように、接続孔のアスペクト比が過度に大きくなることはなく、接続孔内には上層配線層あるいはコンタクトプラグ材料としてのAl系金属や高融点金属がボイド等が発生することなく埋め込まれる。

【0038】また接続孔底部に清浄な拡散層表面が露出した状態でTi膜を形成したため、半導体基板とTi金属膜との界面にはTiシリサイド (不図示) が形成され、低抵抗のコンタクトプラグを形成することが可能である。この後、必要に応じてTiN膜を成膜し、Al系金属あるいはブランケットCVDによるW等により接続孔内を埋め込み、コンタクトプラグあるいは上層配線を形成する。

#### 【0039】比較例

マイクロ波導入窓として厚さ10mm、直径80mmの石英単板を採用し、プラズマ生成室内壁面も石英で構成した従来のECRプラズマCVD装置を用いた他は、被処理基板およびプラズマCVD条件は実施例1と同様にTi金属膜およびTiN膜を形成した。

【0040】以上の実施例1および比較例により、Si基板の不純物拡散層上に成膜された、Si/Ti金属膜/TiN膜の積層構造をシリサイド熱処理後、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometer) により膜の深さ方

向に分析した結果のチャートを図2(a)~(b)に示す。このうち、図2(a)は窒化アルミニウム製のマイクロ波導入窓およびプラズマ生成室内壁を有するECRプラズマCVD装置により成膜した実施例1の試料によるもの、図2(b)は石英製のマイクロ波導入窓およびプラズマ生成室内壁を有するECRプラズマCVD装置により成膜した比較例の試料によるものである。

【0041】SIMS分析は、TiN膜表面側からArイオンによりスパッタリング除去してゆき、検出されるそれぞれの2次イオン強度を比較したものであり、横軸にスパッタリング時間を、縦軸に検出2次イオン強度をそれぞれとっている。図2(a)~(b)の各チャートでは、左側が積層構造の表面側に、右側が積層構造のシリコン基板側に相当する。

【0042】図2(a)~(b)の各チャートを比較すると、TiN膜とTiSi<sub>x</sub>膜の界面近傍から検出される酸素の2次イオンのピーク強度は、図2(a)の方が図2(b)のチャートよりも約1桁小さくなっている。またその幅、すなわちTiO<sub>x</sub>膜の厚さも図2(a)の実施例1の試料の方が薄くなっている。このことは、窒化アルミニウム製のマイクロ波導入窓およびプラズマ生成室内壁を有するECRプラズマCVD装置により成膜した実施例1のTi金属膜およびTiN膜中の酸素濃度は、石英製のマイクロ波導入窓およびプラズマ生成室内壁を有するECRプラズマCVD装置により成膜した比較例のTi金属膜およびTiN膜中の酸素濃度よりも、大幅に低減していることを示している。

#### 【0043】実施例2

本実施例は、ECRプラズマCVD装置のマイクロ波導入窓を、窒化アルミニウムと石英の積層構造とした例であり、その他の装置構造は実施例1で説明したECRプラズマCVD装置に準じるものである。したがって、重複する説明は省略してマイクロ波導入窓の構造のみを図3を参照して説明する。

【0044】本実施例で採用した窒化アルミニウム製マイクロ波導入窓12の概略断面図を図3に示す。すなわち、厚さ7mm、直径80mmの石英板17のプラズマ生成室に面する側のみ、厚さ2mmの窒化アルミニウム板18を、20μmの厚さのシリコン系接着剤により貼り付けた積層構造となっている。またマイクロ波導入管11側に接して冷却配管19を設け、この中に冷却水等の冷媒を流して200°C以下に冷却することでシリコン系接着剤の熱劣化を防止している。なお本実施例の積層構造は、石英板17の中央部分に座ぐりを設け、ここに窒化アルミニウム板18を接着した構造となっているが、座ぐりを設けず、平坦な石英板に窒化アルミニウム板を接着してもよい。また接着剤としては、マイクロ



波の透過を妨げないものであればシリコン系接着剤以外であってもよい。

【0045】マイクロ波導入窓を本実施例のような積層構造とすることにより、窒化アルミニウム単板に比較し、マイクロ波導入窓の全厚を大きく設計することができるとともにマイクロ波の透過率も確保される。したがって、熱ストレスや、プラズマ生成室内（減圧）とマイクロ波導波管（大気圧）との圧力差による機械的ストレス等に対する強度が向上する。

【0046】図3に示した窒化アルミニウム製マイクロ波導入窓12を採用したECRプラズマCVD装置により、前実施例1と同様のプラズマCVD条件により、同じ被処理基板上にTi金属膜およびTiN膜を成膜した。この後シリサイド化熱処理を施した本実施例の試料を、SIMSにより深さ方向の元素分析をしたところ、図2(a)のチャートと同様の結果が得られた。すなわち、積層構造のマイクロ波導入窓および窒化アルミニウム製プラズマ生成室内壁を採用してTi金属膜およびTiN膜を成膜しても、石英製のマイクロ波導入窓およびプラズマ生成室内壁を有するECRプラズマCVD装置により成膜した比較例のTi金属膜およびTiN膜中の酸素濃度よりも、膜中の酸素濃度を大幅に低減しうることが明らかとなった。

【0047】以上、本発明のプラズマ処理装置およびプラズマ処理方法を2例の実施例および比較例により詳しい説明を加えたが、本発明はこれら実施例に限定されことなく各種の実施態様が可能である。例えば、プラズマCVD装置としてマイクロ波導入窓型プラズマCVD装置を例示したが、その他マイクロ波導入窓を有しないベルジャ型のマイクロ波導入部とプラズマ生成室一体型のECRプラズマCVD装置、ICP装置、ヘリコン波プラズマCVD装置あるいは平行平板型プラズマCVD等、あらゆるプラズマCVD装置やプラズマエッチング装置等に適用できる。

【0048】プラズマCVD方法として、Ti金属膜およびTiN膜の成膜を例示したが、その他酸素成分の混入の低減が望まれる各種金属膜や金属窒化物膜のプラズマCVDや、プラズマエッチング等に適用することができる。

【0049】金属膜および金属窒化物膜を成膜する被処理基板として、不純物拡散層に臨む接続孔を有するシリコン基板を例示したが、Al系金属や多結晶シリコン等の下層配線に望む接続孔を有する半導体基板、あるいはサリサイドプロセスを採用するシリコン基板や、その他光記録ディスク、光磁気記録ディスク、薄膜磁気ヘッド

等の磁気デバイスやその他の電子デバイス等に適用してもよい。

【0050】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のプラズマ処理装置によれば、従来のプラズマ生成室内壁やマイクロ波導入窓の構成材料である、石英に起因する酸素成分がプラズマ中に放出される不都合を回避することができる。

【0051】また本発明のプラズマ処理方法によれば、被処理基板に対しての酸素成分の影響を低減したプラズマ処理が可能となる。したがって、高集積度半導体装置の多層配線構造のコンタクトメタルやバリアメタルの成膜に適用すれば、低抵抗の多層配線が実現でき、信頼性の高い半導体装置を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプラズマ処理装置を、プラズマCVD装置に適用した一例を示す概略断面図である。

【図2】シリコン基板の不純物拡散層上に形成されたTi金属膜およびTiN膜の積層膜をシリサイド熱処理後、その膜厚方向のSIMS元素分析を示すチャートであり、図2(a)は本発明のプラズマCVD装置によるもの、図2(b)は従来のプラズマCVD装置によるものである。

【図3】実施例2のプラズマCVD装置の、マイクロ波導入窓の構造を示す概略断面図である。

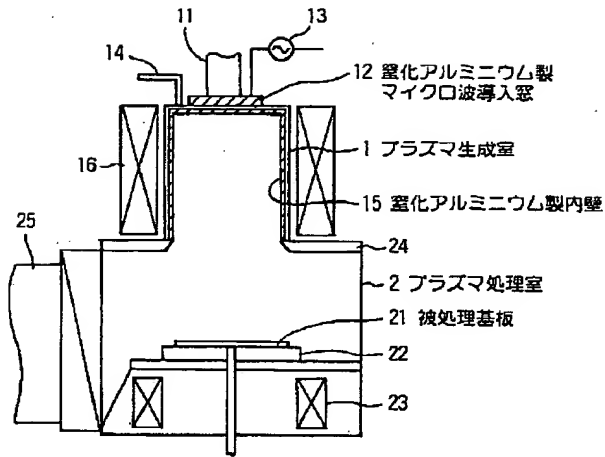
【図4】従来のプラズマ処理装置において、石英製のマイクロ波導入窓にRFを印加しつつTi金属膜を成膜した際のTi金属膜中の不純物濃度を示すグラフである。

【図5】従来のプラズマ処理方法の問題点を説明する図であり、図5(a)は半導体基板の不純物拡散層上に酸素を含むTi金属膜およびTiN膜を順次形成した状態を示す概略断面図であり、図5(b)はこれをシリサイド化熱処理した後の状態を示す概略断面図である。

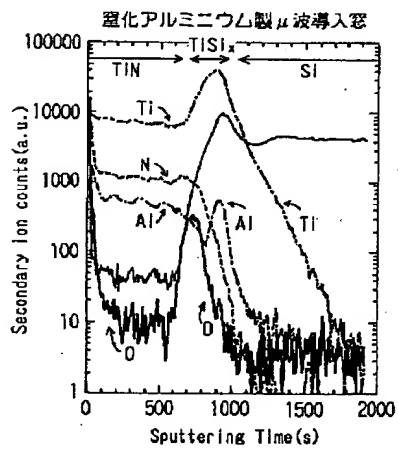
【符号の説明】

- 1…プラズマ生成室、2…プラズマ処理室
- 11…マイクロ波導波管、12…窒化アルミニウム製マイクロ波導入窓、13…高周波電源、14…第1のガス導入孔、15…窒化アルミニウム製内壁、16…ソレノイドコイル、17…石英板、18…窒化アルミニウム板、19…冷却配管
- 21…被処理基板、22…基板ステージ、23…電磁石、24…第2のガス導入孔、25…ガス排気孔
- 31…不純物拡散層、32…酸素を含むTi金属膜、33…TiSi<sub>2</sub>膜、34…TiO<sub>x</sub>膜、35…TiN膜

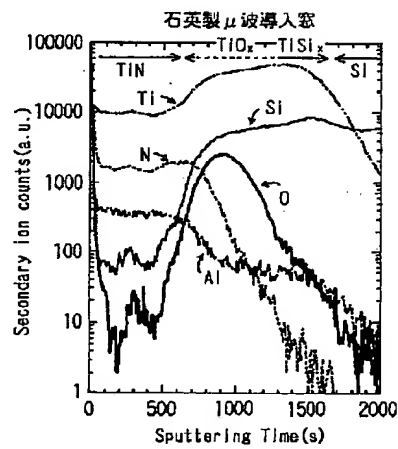
【図1】



【図2】

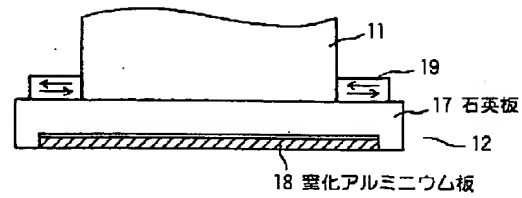


(a)

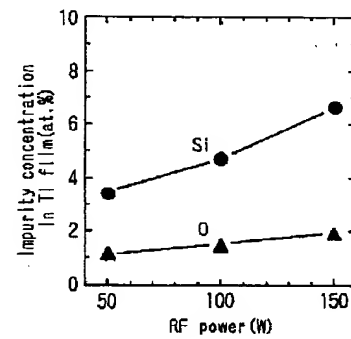


(b)

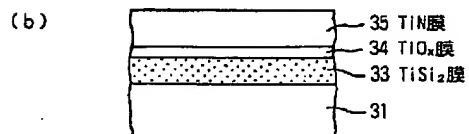
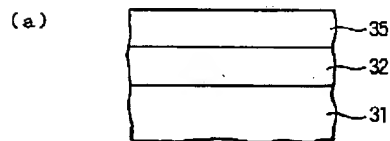
【図3】



【図4】



【図5】



## フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

H01L 21/205

FI

H01L 21/205

21/3065

H05H 1/46

C

H05H 1/46

H01L 21/302

B



[JP,11-080961,A]

---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL  
PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Plasma treatment equipment with which some [ at least ] configuration members of the internal surface of a plasma production room are characterized by coming to contain alumimium nitride.

[Claim 2] Plasma treatment equipment with which some [ at least ] configuration members of the internal surface of said microwave installation aperture are characterized by coming to contain alumimium nitride in the plasma treatment equipment which has the microwave installation aperture which attends a plasma production room.

[Claim 3] Said microwave installation aperture is plasma treatment equipment according to claim 2 characterized by having the laminated structure of a quartz (SiO<sub>2</sub>) and alumimium nitride.

[Claim 4] The plasma treatment approach that some [ at least ] configuration members of the internal surface of a plasma production room are characterized by performing plasma treatment with the plasma treatment equipment which comes to contain alumimium nitride.

[Claim 5] The plasma treatment approach that some [ at least ] configuration members of the internal surface of said microwave installation aperture are characterized by performing plasma treatment with the plasma treatment equipment which comes to contain alumimium nitride while having the microwave installation aperture which attends a plasma production room.

[Claim 6] Said microwave installation aperture is the plasma treatment approach according to claim 5 characterized by having the laminated structure of a quartz (SiO<sub>2</sub>) and alumimium nitride.

[Claim 7] Said plasma treatment is the plasma treatment approach claim 4 characterized by being the plasma-CVD process which forms one side on a processed substrate even if there are little metal membrane and metal nitride film either thru/or given in 6 any 1 terms.

---

[Translation done.]



[JP,11-080961,A]

---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL  
PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the plasma treatment approach using the plasma treatment equipment and this which have the description in the purity of plasma treatment in more detail about the plasma treatment equipment and the plasma treatment approach which are used by the production process of a semiconductor device etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] The design rule of semiconductor devices, such as LSI, makes it detailed to the level of a quarter micron to a subquarter micron, and multilayer-interconnection structure follows on being used abundantly, and it is in the inclination for the aspect ratio of the connection hole for connecting the upper wiring and lower layer wiring to also increase. For example, in the semiconductor device of a 0.18-micrometer design rule, to 0.2 micrometers of diameters of opening of a connection hole, since the thickness of an interlayer insulation film is about 1.0-2.0 micrometers, an aspect ratio amounts to 5-10. Start, and in order are detailed and to attain reliable multilayer-interconnection structure with the connection hole of a high aspect ratio After forming thinly metal nitride film, such as metal membranes, such as Ti for ohmic contacts, and TiN which is the barrier metal which prevents diffusion of a wiring material, in a connection hole, The approach which forms a contact plug and the upper wiring and is filled up with a connection hole with elevated-temperature sputtering of aluminum system metal, the selection CVD of W (tungsten), or Blanket CVD is being adopted.

[0003] Usually, in order to form Ti metal membrane and the TiN nitride film, sputtering which used Ti metal of bulk as the target ingredient, and reactive sputtering are performed, but by these sputtering approach, in order to solve the problem of the step coverage (step coverage nature) which is not solved, the formation approach of Ti film or the TiN film by the CVD method using the chemical reaction in a processed substrate front face is expected.

[0004] the CVD approach of Ti system ingredient film by which the current proposal is made -- dividing roughly -- Proc.11th.Int.IEEE TiCl<sub>4</sub> it is reported to 31 page (1993) a semi-conductor, the 44th time symposium lecture collected works of integrated-circuit technical, etc. that is an approach using organometallic compounds, such as TDMAT reported to VMIC, p440 (1994), etc. and TDEAT, etc. -- there are two kinds of approaches using an inorganic system metal halogenide.

[0005] TiCl<sub>4</sub> which is the latter metal halogenide H<sub>2</sub> The reduction reaction in the heat CVD of Ti film by the molecule is endothermic reaction given by the degree type (1), and is the system to which a reaction cannot progress easily thermodynamically (deltaG expresses the standard heat of formation). Moreover, a membrane formation configuration is conforal, and since it deposits also on the side attachment wall of a connection hole by uniform thickness not to mention the front face of an interlayer insulation film, or the pars basilaris ossis occipitalis of a connection hole, the aperture width of a connection hole becomes difficult [ embedding, such as narrowing and W, ].

$\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ti} + 4\text{HCl}$  deltaG=393.3 kJ/mol (1)

[0006] For this reason, H<sub>2</sub> It dissociates in the plasma and membrane formation of Ti film by the plasma CVD using the reduction reaction by H atom or H active species attracts attention. This reaction turns into exothermic reaction shown by the degree type (2).

$\text{TiCl}_4 + 4 \text{H} \rightarrow \text{Ti} + 4\text{HCl}$  deltaG=-478.6 kJ/mol (2)

[0007] Therefore, a reaction tends to advance easily and the membrane formation of formation of Ti system ingredient film by plasma CVD at low temperature is also attained comparatively. Although it is good with usual parallel plate mold plasma-CVD equipment as plasma-CVD equipment, according to the plasma-CVD equipment using sources of the high

density plasma, such as ECR (Electron Cyclotron Resonance) plasma, ICP (Inductively Coupled Plasma), or helicon wave plasma, it is advantageous acceleration of a reduction reaction, the improvement in a membrane formation rate, or in respect of homogeneity.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The wall of the plasma production room of these plasma-CVD equipment is usually formed with the quartz (SiO<sub>2</sub>) for prevention, such as heavy metal pollution of a processed substrate. H<sub>2</sub> introduced as a reducing agent on the other hand in case plasma-CVD membrane formation of the Ti system ingredient film is carried out Gas serves as hydrogen active species of an excitation state while being dissociated by the hydrogen atom by the collision with the electron in the plasma. these hydrogen active species -- TiCl<sub>4</sub> etc. -- it not only returns metallic-compounds gas, but it returns the quartz of a plasma production room wall like a degree type.

SiO<sub>2</sub>+8 H→SiH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> O (3)

H<sub>2</sub> O generated at this reaction is further dissociated as [ this ] or in the plasma, and becomes an oxygen atom or oxygen active species. Ti metal is rich in reactivity with oxygen, and since the Ti oxide is more stable than Si oxide, moreover, Ti metal membrane oxidizes easily, so that clearly from being adopted as reduction of the residual oxygen in vacuum devices with the sublimation pump (Sublimation Pump). For this reason, Ti metal membrane and the TiN film which oxygen and silicon in the quartz returned by hydrogen active species during plasma-CVD membrane formation of Ti system ingredient film were taken in Ti system ingredient film, and contained a lot of oxygen as an impurity are formed.

[0009] Moreover, in an ECR plasma-CVD system, a metal membrane may adhere to the microwave installation aperture made from a quartz which introduces 2.45GHz microwave, and the permeability of microwave may deteriorate. In order to prevent this, 13.56MHz RF is impressed to the microwave installation aperture made from a quartz, and Ti system ingredient film is formed, reverse sputtering by Ar ion removing the metal membrane which adhered here. However, in this case, sputter etching also of the microwave installation aperture front face made from a quartz is carried out with Ar ion, and a lot of silicon and oxygen are taken in Ti system ingredient film.

[0010] Drawing 4 is a graph explaining this problem, and, in forming Ti metal membrane with the ECR plasma CVD system which has a microwave installation aperture made from a quartz, is an example at the time of forming membranes, carrying out reverse sputtering of the Ti metal membrane which introduces Ar gas near the microwave installation aperture, and adheres to a microwave installation aperture. In drawing 4, the concentration of the impurity content in Ti metal membrane formed on the processed substrate at the axis of ordinate in RF power impressed to a microwave installation aperture, i.e., silicon, and oxygen is taken along the axis of abscissa, respectively. The inclination which the silicon in Ti metal membrane and the concentration of oxygen also increase is clear as RF power impressed to a microwave installation aperture increases so that clearly from this drawing.

[0011] The trouble at the time of using for contact metal with the impurity diffused layer of a silicon substrate this Ti system ingredient film, especially Ti metal membrane which contains oxygen as an impurity is shown in drawing 5 (a) - (b). Among these, drawing 5 (a) is the outline sectional view expanding and showing the connection hole pars basilaris ossis occipitalis at the time of forming the Ti metal membrane 32 and the TiN film 35 containing oxygen by the plasma-CVD method in the connection hole which faced and carried out opening to the impurity diffused layer 31 of a silicon substrate. When heat treatment is added in a next process, the Ti metal membrane 32 which contains oxygen as shown in drawing 5 (b) causes an impurity diffused layer 31 and a silicide-ized reaction, and is TiSi<sub>2</sub>. The oxygen in the Ti metal membrane 32 which contains oxygen while forming the film 33 deposits in an interface with the upper TiN film 35, and is TiO<sub>x</sub> of high resistance. The film 34 is formed. TiO<sub>x</sub> The film 34 is TiSi<sub>2</sub>. Since the electric flow between the film 33 and the TiN film 35 is blocked, contact resistance goes up. Therefore, in order to form the contact plug of low resistance, it is important in Ti metal membrane to prevent the phenomenon in which oxygen is taken, as much as possible. Although the above described the impurity contamination in the ECR plasma CVD system which has a microwave installation aperture made from a quartz, the same trouble is pointed out also in the plasma etching system and the plasma-etching approach of having the same plasma production room and a microwave installation aperture.

[0012] This invention is proposed in view of the trouble mentioned above. That is, the technical problem of this invention is offering the plasma treatment equipment which can perform impurity contamination resulting from the wall of plasma-CVD equipment, or the component of a microwave installation aperture, especially plasma treatment with few oxygen contents as an impurity, and the plasma treatment approach.

[0013]

[Means for Solving the Problem] This invention is proposed in order to solve an above-mentioned technical problem.



Namely, as for the plasma treatment equipment of this invention, some [ at least ] configuration members of the internal surface of a plasma production room are characterized by coming to contain alumimium nitride.

[0014] Moreover, in the plasma treatment equipment which has the microwave installation aperture which another plasma treatment equipment of this invention faces a plasma production room, some [ at least ] configuration members of the internal surface of this microwave installation aperture are characterized by coming to contain alumimium nitride. As a mode with this desirable microwave installation aperture, it is desirable to have the laminated structure of a quartz ( $\text{SiO}_2$ ) and alumimium nitride.

[0015] Next, the plasma treatment approach of this invention is characterized by some [ at least ] configuration members of the internal surface of a plasma production room performing plasma treatment with the plasma treatment equipment which comes to contain alumimium nitride.

[0016] Moreover, while the another plasma treatment approach of this invention has the microwave installation aperture which attends a plasma production room, some [ at least ] configuration members of the internal surface of this microwave installation aperture are characterized by performing plasma treatment with the plasma treatment equipment which comes to contain alumimium nitride. It is desirable to use what has the laminated structure of a quartz ( $\text{SiO}_2$ ) and alumimium nitride as a mode with this desirable microwave installation aperture.

[0017] Although it is applicable to all of plasma treatment processes accompanied by generating of the plasma, such as a plasma-CVD process, a plasma-etching process, or a sputtering process, the plasma treatment in the plasma treatment approach of this invention can be preferably applied, in case it is the plasma-CVD process which forms one side on a processed substrate, even if there are little metal membrane and metal nitride film either.

[0018] It moves to explanation of the operation to the next. Since the plasma production room wall with which conventional plasma treatment equipment touches the plasma, or the microwave installation aperture was constituted by the quartz, reduction or reverse sputtering of this quartz front face was carried out, and the oxygen which is a configuration element of a quartz had affected the processed substrate as an impurity. Since the wall or microwave installation aperture of a plasma production room which touches the plasma is constituted by an oxygen free-lancer's alumimium nitride according to the plasma treatment equipment of this invention, even if sputtering of the alumimium nitride front face is carried out, the effect of oxygen to a processed substrate is not generated theoretically. Moreover, since the hydride of aluminum is a compound which cannot volatilize comparatively easily, that an alumimium nitride front face is returned by hydrogen active species at the time of plasma treatment will not have a possibility that an oxygen component may be emitted into the plasma, even if it is few and is returned.

[0019] It becomes possible by the oxygen as an impurity or plasma treatment without the effect of silicon becoming possible, especially applying to plasma-CVD membrane formation of Ti metal membrane or the TiN film by adoption of the plasma treatment equipment of this invention, to form the contact metal of low resistance etc.

[0020]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, with reference to an accompanying drawing, it explains per example of a gestalt of concrete operation of this invention.

[0021] Although this invention is applicable to both the plasma-CVD equipment by parallel plate mold plasma treatment equipment, microwave installation aperture type ECR plasma treatment equipment, the ECR plasma treatment equipment of microwave induction and bell jar mold plasma production room one apparatus, the ICP processor, or helicon wave plasma-treatment equipment, a plasma etching system, etc. as plasma-treatment equipment, the ECR plasma CVD system which has the microwave installation aperture which attends a plasma-production room in the example of a gestalt of the following operations is taken for an example, and detailed explanation is added.

[0022] The example of an outline configuration of the ECR plasma CVD system which applied this invention is explained with reference to drawing 1. The ECR plasma CVD system shown in drawing 1 consists of a profile plasma production room 1 and a plasma treatment room 2. The wall which touches the plasma of this plasma production room 1 is constituted by the wall 15 made from alumimium nitride. What is necessary is to insert \*\* RUJA made from alumimium nitride in the plasma production room 1, to stick the plate made from alumimium nitride, or just to form thin film-like alumimium nitride with means, such as sputtering, CVD, or a plasma metal spray, although especially the formation approach of this wall 15 made from alumimium nitride is not limited. The plasma production room 1 is made to spread microwave waveguide 11, and the 2.45GHz microwave generated in the non-illustrated magnetron is made to introduce into it through the microwave installation aperture 12 made from alumimium nitride further. Except for the rectangle part of the core where microwave is introduced actually, the electrode (un-illustrating) to which RF generator 13 is connected is

formed in the microwave waveguide 11 side of this microwave installation aperture 12 made from alumimium nitride, and it has the composition that reverse sputtering can remove the metal membrane adhering to this microwave installation aperture 12 made from alumimium nitride etc. The electrode itself which is not illustrated [ this ] cannot be formed in the microwave installation aperture 12 made from alumimium nitride, but contacting the electrode (un-illustrating) drawn from RF generator 13 to the microwave waveguide 11 side of the microwave installation aperture 12 made from alumimium nitride can also discover the reverse sputtering effectiveness to it. A sign 16 is a solenoid coil. Moreover, the 1st gas installation hole 14 which introduces rare gas, such as hydrogen gas and Ar, is connected to the plasma production room 1.

[0023] The electromagnet 23 for mirror magnetic field formation is arranged in the rear face of the substrate stage 22 which lays the processed substrate 21 in one plasma treatment room 2, and this substrate stage 22, respectively. A heating means by which this is not illustrated, either, and the high permeability magnetic substance (un-illustrating) with which the include angle of the metal ion which carries out incidence is corrected to a processed substrate to a processed substrate at an abbreviation perpendicular are arranged in the substrate stage 22. A sign 25 is a flueing hole connected to the vacuum pump through the conductance bulb etc. Between the plasma production room 1 and the plasma treatment room 2, it is inserted so that the 2nd gas installation hole 24 for introducing metal halogenide gas may serve as symmetry arrangement on the processed substrate 21. In addition, in drawing 1, the equipment details of others, such as a conveyance means, a massflow controller, etc. of a processed substrate, omit a graphic display. In addition, an alumimium nitride member may also constitute the internal surface of a plasma treatment room.

[0024] By this equipment configuration, the mixed gas of the hydrogen gas introduced from the 1st gas installation hole 14 and rare gas serves as ECR plasma of high density by the interaction of the 2.45GHz microwave introduced from the microwave installation aperture 12 made from alumimium nitride, and the field which is 0.0875T which a solenoid coil 16 generates, and generates hydrogen active species. Some metal halogenides introduced from the 2nd gas installation hole 24 are returned to a metal neutral kind by this hydrogen active species, and further, this metal neutral kind collides with rare gas ion or an electron, is ionized, and serves as a metal ion. On the other hand, some other metal halogenides introduced from the 2nd gas installation hole 24 collide with the rare-gas active species in the plasma, or an electron, and it serves as a direct metal ion. These metal ions are pulled out by the field gradient of the divergence magnetic field which a solenoid coil 16 forms towards the processed substrate 21. The direction of incidence is corrected by the electromagnet 23 and the high permeability magnetic substance for mirror magnetic field formation, and incidence of the metal ion which carries out incidence aslant towards the periphery of the processed substrate 21 is mostly carried out perpendicularly to the principal plane of the processed substrate 21. Therefore, also in the pars basilaris ossis occipitalis of the large connection hole of an aspect ratio, formation of the metal membrane metallurgy group nitride film with the sufficient symmetric property of coverage is possible.

[0025] According to the ECR plasma CVD system shown in drawing 1, since the internal surface which touches the plasma of the plasma production room 1 is constituted by the wall 15 made from alumimium nitride, oxygen components, such as H<sub>2</sub>O, are not supplied by the reaction of this internal surface and hydrogen active species into the plasma. Moreover, there is also no possibility that an oxygen component may be supplied by sputtering of the microwave installation aperture 12 made from alumimium nitride into the plasma. Therefore, if a take lump of the oxygen to the inside of the film is prevented and it uses for formation of the contact plug of a semiconductor device etc. also when forming Ti system ingredient film which is very easy to oxidize, such as Ti metal membrane and TiN film, it will become possible to form the multilayer-interconnection structure of low resistance.

[0026]

[Example] Hereafter, a concrete example explains this invention in more detail. The following examples are examples which formed Ti metal membrane and the TiN layer continuously, and formed the contact plug in the connection hole of the semiconductor device which has multilayer-interconnection structure with the microwave installation aperture type ECR plasma CVD system mentioned above. In addition, this invention is not limited at all by these examples.

[0027] Example 1 this example is an example which formed Ti metal membrane and the TiN layer continuously using the ECR plasma CVD system which created the microwave installation aperture with the veneer of alumimium nitride while constituting a plasma production room wall from a liner made from alumimium nitride.

[0028] The microwave installation aperture type ECR plasma CVD system used the thing according to the equipment previously explained with reference to drawing 1. The diameter of the microwave installation aperture 12 made from alumimium nitride of this example is 80mm, and used the alumimium nitride veneer with a thickness of 3mm. Plate-like is

sufficient as this aluminum nitride veneer, and it may have the shape of a curved surface from which the microwave waveguide tube side became a convex.

[0029] By the way, as for the microwave installation aperture made from a quartz used for the conventional ECR plasma CVD system, the quartz veneer with a thickness of about 10mm was used. Having set thickness of the microwave installation aperture 12 made from aluminum nitride to 3mm in this example is based on the difference of the microwave permeability of a quartz, and the microwave permeability of aluminum nitride. That is, in order to obtain microwave permeability equivalent to the quartz veneer of 10mm thickness, it is desirable to set thickness of the aluminum nitride veneer to 3mm or less.

[0030] The connection hole which faces [ the impurity diffused layer which it formed active elements, such as an MOS transistor, etc. in semi-conductor substrates, such as silicon of the diameter of 8 inch, although the graphic display was omitted, and formed interlayer insulation films, such as silicon oxide, on this, and was formed in this semi-conductor substrate ] the processed substrate adopted by this example is formed. The thickness of an interlayer insulation film is [ 0.2 micrometers and the aspect ratio of the diameter of opening of 2 micrometers and a connection hole ] about 10.

[0031] It lays on the substrate stage 22 of the ECR plasma CVD system which showed the natural oxidation film and contamination on the front face of an impurity diffused layer which are exposed to a connection hole pars basilaris ossis occipitalis after clearance washing, and showed this processed substrate to drawing 1 by rare fluoric acid etc. They are H atom and H<sup>+</sup> by introducing H<sub>2</sub> / Ar mixed gas into the plasma production room 1 from the 1st gas installation hole 14, and carrying out plasma excitation by ECR discharge. Hydrogen active species, such as ion, are generated.

[0032] The inclination of the divergence magnetic field of a solenoid coil 16 draws out the plasma of H<sub>2</sub> / Ar mixed gas containing hydrogen active species in the plasma treatment room 2. TiCl<sub>4</sub> introduced from the 2nd gas installation hole 24 at the plasma treatment room 2 Gas is returned by this hydrogen active species, and Ti metal membrane is formed on the processed substrate 21. An example of the plasma-CVD conditions of Ti metal membrane is shown below.

H<sub>2</sub> Flow rate 80-140 sccm Ar flow rate 170-300 sccm TiCl<sub>4</sub> Flow rate 2-7 sccm Microwave power 2.8 kW (2.45GHz)

Processed substrate temperature 100 - 500 \*\* book plasma-CVD conditions, especially a quantity-of-gas-flow ratio are TiCl<sub>4</sub> as proposed as a Japanese-Patent-Application-No. No. 336309 [ seven to ] description for which this invention person applied previously. They are the conditions which can fully be returned by hydrogen active species. This flow rate can be specified from a hydrogen atom line and the luminescence spectrum of chlorine on the strength.

[0033] At this plasma-CVD process, the phenomenon in which oxygen is taken and crowded in Ti metal membrane can be effectively reduced having adopted the wall 15 made from aluminum nitride as the plasma production room 1, and by having adopted the ECR plasma CVD system which adopted the microwave installation aperture 12 made from aluminum nitride.

[0034] Then, the TiN film is formed as a barrier metal on Ti metal membrane within the same ECR plasma CVD system. An example of the plasma-CVD conditions of the TiN film is shown below.

H<sub>2</sub> Flow rate 40-70 sccm N<sub>2</sub> Flow rate 80-140 sccm Ar flow rate 120-200 sccm TiCl<sub>4</sub> Flow rate 5-10 sccm Microwave power 2.8 kW (2.45GHz)

Processed substrate temperature 100-500 \*\* [0035] Also in this plasma-CVD process, the phenomenon in which oxygen is taken and crowded in the TiN film as well as the plasma-CVD process of Ti metal membrane can be reduced effectively. Therefore, TiSix formed when the heat treatment process accompanied by a silicide reaction is given to next TiOX of the high resistance to the interface of the film and the TiN film The film is not formed.

[0036] Then, aluminum system metal membrane is formed by elevated-temperature sputtering etc. as the upper wiring layer or a contact plug ingredient. Besides as a layer wiring layer or a contact plug ingredient, the tungsten film may be adopted as the refractory metal film by Blanket CVD etc., and an example. Then, the upper wiring is formed by carrying out patterning of the laminated structure of Ti metal membrane / TiN film / aluminum system metal membrane on an interlayer insulation film using a resist mask. When considering as a contact plug, it is CMP (Chemical Mechanical Polishing) about the laminated structure of Ti metal membrane / TiN film / aluminum system metal membrane on an interlayer insulation film. What is necessary is just to remove.

[0037] While Ti metal membrane with the sufficient symmetric property of thickness is formed also in the large connection hole pars basilaris ossis occipitalis of an aspect ratio of the effectiveness of the high permeability magnetic substance that Ti metal membrane and the TiN film which were formed by this example were arranged in the electromagnet 23 and the substrate stage 22 for mirror magnetic field formation, the thickness of the side-attachment-wall part of a connection hole is formed more thinly than the thickness of a connection hole pars basilaris ossis occipitalis. Therefore, it is embedded,

without the aspect ratio of a connection hole not becoming large too much, and aluminum system metal and the refractory metal as the upper wiring layer or a contact plug ingredient generating a void etc. in a connection hole like [ in the case of a conformal CVD method ].

[0038] Moreover, since Ti film was formed after the pure diffusion layer front face had been exposed to the connection hole pars basilaris ossis occipitalis, it is possible for Ti silicide (un-illustrating) to be formed in the interface of a semiconductor substrate and Ti metal membrane, and to form the contact plug of low resistance. Then, the TiN film is formed if needed, the inside of a connection hole is embedded by W by aluminum system metal or Blanket CVD etc., and a contact plug or the upper wiring is formed.

[0039] Adopting the quartz veneer with 10mm [ in thickness ], and a diameter of 80mm as an example microwave installation aperture of a comparison, the conventional ECR plasma CVD system which also constituted the internal surface of a plasma production room from a quartz was used, and also a processed substrate and plasma-CVD conditions formed Ti metal membrane and the TiN film like the example 1.

[0040] They are after silicide heat treatment and SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometer) about the laminated structure of the Si/Ti metal membrane / TiN film formed on the impurity diffused layer of Si substrate by the above example 1 and example of a comparison. The chart of the result analyzed in the membranous depth direction is shown in drawing 2 (a) - (b). Among these, drawing 2 (a) depends what is depended on the sample of the example 1 which formed membranes with the ECR plasma CVD system which has the microwave installation aperture and plasma production room wall made from alumimium nitride, and drawing 2 (b) on the sample of the example of a comparison which formed membranes with the ECR plasma CVD system which has the microwave installation aperture and plasma production room wall made from a quartz.

[0041] Sputtering clearance is carried out with Ar ion from a TiN film front-face side, and SIMS analysis measures each secondary ionic strength detected, and sputtering time amount is taken along an axis of abscissa, and it has taken secondary detection ionic strength along the axis of ordinate, respectively. Drawing 2 (a) With each chart of - (b), left-hand side is equivalent to the front-face side of a laminated structure, and right-hand side is equivalent to the silicon substrate side of a laminated structure.

[0042] Drawing 2 (a) If each chart of - (b) is compared, they are the TiN film and TiSix. As for the peak intensity of the secondary ion of the oxygen detected from near the membranous interface, the direction of drawing 2 (a) has become smaller a figure single [ about ] than the chart of drawing 2 (b). (Moreover, the width of face, i.e., TiOx, Also in membranous thickness, the direction of the sample of the example 1 of drawing 2 (a) is thin.) The oxygen density in Ti metal membrane of the example 1 which formed membranes with the ECR plasma CVD system with which this has the microwave installation aperture and plasma production room wall made from alumimium nitride, and the TiN film shows that it is decreasing substantially rather than the oxygen density in Ti metal membrane of the example of a comparison which formed membranes with the ECR plasma CVD system which has the microwave installation aperture and plasma production room wall made from a quartz, and the TiN film.

[0043] Example 2 this example is an example which made the microwave installation aperture of an ECR plasma CVD system the laminated structure of alumimium nitride and a quartz, and other equipment structures apply to the ECR plasma CVD system explained in the example 1 correspondingly. Therefore, the overlapping explanation is omitted and explains only the structure of a microwave installation aperture with reference to drawing 3.

[0044] The outline sectional view of the microwave installation aperture 12 made from alumimium nitride adopted by this example is shown in drawing 3. That is, only the side which faces the plasma production room of the quartz plate 17 with 7mm [ in thickness ] and a diameter of 80mm has a laminated structure which stuck the alumimium nitride plate 18 with a thickness of 2mm with silicone system adhesives with a thickness of 20 micrometers. Moreover, the heat deterioration of silicone system adhesives is prevented by forming the cooling piping 19 in contact with the microwave installation tubing 11 side, pouring refrigerants, such as cooling water, in this, and cooling at 200 degrees C or less. In addition, although the laminated structure of this example is the structure which prepared spot facing in a part for the center section of the quartz plate 17, and pasted up the alumimium nitride plate 18 here, it may not prepare spot facing but may paste up an alumimium nitride plate on a flat quartz plate. Moreover, as adhesives, as long as it does not bar transparency of microwave, you may be except silicone system adhesives.

[0045] By making a microwave installation aperture into a laminated structure like this example, as compared with the alumimium nitride veneer, while being able to design the overall thickness of a microwave installation aperture greatly, the permeability of microwave is also secured. Therefore, the reinforcement to heat stress, the mechanical stress by the

pressure differential of the plasma production interior of a room (reduced pressure) and microwave waveguide (atmospheric pressure), etc. improves.

[0046] With the ECR plasma CVD system which adopted the microwave installation aperture 12 made from aluminium nitride shown in drawing 3, Ti metal membrane and the TiN film were formed on the same processed substrate according to the same plasma-CVD conditions as the before example 1. In the sample of this example which performed silicide-ized heat treatment after this, when ultimate analysis of the depth direction was carried out by SIMS, the same result as the chart of drawing 2 (a) was obtained. That is, even if it adopted the microwave installation aperture of a laminated structure, and the plasma production room wall made from aluminium nitride and formed Ti metal membrane and the TiN film, it became clear that the oxygen density in the film can be reduced substantially from the oxygen density in Ti metal membrane of the example of a comparison which formed membranes with the ECR plasma CVD system which has the microwave installation aperture and plasma production room wall made from a quartz, and the TiN film.

[0047] As mentioned above, although detailed explanation was added for the plasma treatment equipment and the plasma treatment approach of this invention by two examples and the examples of a comparison, various kinds of embodiments are possible for this invention, without being limited to these examples. For example, although microwave installation aperture type plasma-CVD equipment was illustrated as plasma-CVD equipment, the microwave induction of a \*\*RUJA mold which does not have a microwave installation aperture, the ECR plasma CVD system of plasma production room one apparatus, ICP equipment, helicon wave plasma-CVD equipment, or parallel plate mold plasma CVD is applicable to all plasma-CVD equipment, plasma etching systems, etc.

[0048] As the plasma-CVD approach, although membrane formation of Ti metal membrane and the TiN film was illustrated, it is applicable to the plasma CVD of the various metal membrane metallurgy group nitride film with which reduction of mixing of an oxygen component is desired, plasma etching, etc.

[0049] Although the silicon substrate which has the connection hole which attends an impurity diffused layer as a processed substrate which forms a metal membrane and the metal nitride film was illustrated, you may apply to magnetic devices, such as a semi-conductor substrate which has the connection hole expected to lower layer wiring of aluminum system metal, polycrystalline silicon, etc. or a silicon substrate which adopts a salicide process, and another optical recording disk, a magneto-optic-recording disk, the thin film magnetic head, other electron devices, etc.

[0050]

[Effect of the Invention] According to the plasma treatment equipment of this invention, the inconvenience by which the oxygen component resulting from a quartz which is the component of the conventional plasma production room wall or a microwave installation aperture is emitted into the plasma is avoidable so that clearly from the above explanation.

[0051] Moreover, according to the plasma treatment approach of this invention, the plasma treatment which reduced the effect of an oxygen component to a processed substrate becomes possible. Therefore, if it applies to membrane formation of the contact metal of the multilayer-interconnection structure of a highly-integrated semiconductor device, or barrier metal, the multilayer interconnection of low resistance can be realized and it will become possible to offer a reliable semiconductor device.

---

[Translation done.]



[JP,11-080961,A]

---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL  
PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

## [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline sectional view showing an example which applied the plasma treatment equipment of this invention to plasma-CVD equipment.

[Drawing 2] It is the chart which shows the SIMS ultimate analysis of the direction of thickness after silicide heat treatment, and the thing and drawing 2 (b) which depend drawing 2 (a) on the plasma-CVD equipment of this invention depend the cascade screen of Ti metal membrane formed on the impurity diffused layer of a silicon substrate, and the TiN film on conventional plasma-CVD equipment.

[Drawing 3] It is the outline sectional view showing the structure of a microwave installation aperture of the plasma-CVD equipment of an example 2.

[Drawing 4] In conventional plasma treatment equipment, it is the graph which shows the high impurity concentration in Ti metal membrane at the time of forming Ti metal membrane, impressing RF to the microwave installation aperture made from a quartz.

[Drawing 5] It is drawing explaining the trouble of the conventional plasma treatment approach, and drawing 5 (a) is the outline sectional view showing the condition of having carried out sequential formation of Ti metal membrane and the TiN film which contain oxygen on the impurity diffused layer of a semi-conductor substrate, and drawing 5 (b) is the outline sectional view showing the condition after silicide-ization-heat-treating this.

## [Description of Notations]

1 -- A plasma production room, 2 -- Plasma treatment room

11 [ -- The 1st gas installation hole, 15 / -- The wall made from alumimium nitride, 16 / -- A solenoid coil, 17 / -- A quartz plate, 18 / -- An alumimium nitride plate, 19 / -- Cooling piping ] -- Microwave waveguide, 12 -- The microwave installation aperture made from alumimium nitride, 13 -- An RF generator, 14

21 [ -- The 2nd gas installation hole 25 / -- Flueing hole ] -- A processed substrate, 22 -- A substrate stage, 23 -- An electromagnet, 24

31 [ The film, 34 -- TiOx The film, 35 -- TiN film ] -- An impurity diffused layer, 32 -- Ti metal membrane, 33 containing oxygen -- TiSi2

---

[Translation done.]